

FILTERING FLOW GUIDE FOR HYDROTHERMAL CRYSTAL GROWTH

Publication number: JP9508093 (T)

Publication date: 1997-08-19

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international: C30B7/10; C30B7/00; C30B29/18; C30B7/00; C30B29/10; (IPC1-7): C30B7/10; C30B29/18

- European: C30B7/00; C30B7/00

Application number: JP19940500868T 19940523

Priority number(s): WO1994US05775 19940523; US19930069040 19930528

Also published as

 WO9428204 (A1) CA2163663 (A1) US5456204 (A) EP0731855 (A1)

Abstract not available for JP 9508093 (T)

Abstract of corresponding document: WO 9428204 (A1)

The present invention is a filtering flow guide for hydrothermal reaction vessels - such as crystal growth apparatus - which improves crystal production efficiency and crystal quality without significantly slowing down flow velocities or crystal growth times. One embodiment of the flow guide fits inside a conventional hydrothermal autoclave for crystal growth, and includes at least one central inlet conduit by which crystal nutrient solution flows from the autoclave's dissolving zone into its growth chamber. A plurality of funnels encircle the inlet conduit, the funnels contiguous with each other along their lateral edges and with the inlet conduit's intake opening at the funnels' innermost edges. Each funnel may be substantially shaped as a hollow, inverted triangular pyramid with a nadir instead of an apex, the nadir opening into a filter-containing outlet. The inlet conduit, plurality of funnels and outlet tubes guide the flow of crystal nutrient solution optimally through the autoclave's dissolving and growth chambers, producing an even flow rate and pattern, and reducing wasteful crystal deposition. The inlet conduit, the funnels, or both elements, may further include optional filters positioned to enhance convective solution flow with minimal flow impedance. The flow guide thereby also filters out contaminants, producing high-purity, high-perfection crystals.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

特表平9-508093

(43) 公表日 平成9年(1997)8月18日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 3 0 B 7/10		9041-4G	C 3 0 B 7/10
29/18		7202-4G	29/18

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願平7-500888
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)5月23日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)11月28日
 (86) 国際出願番号 PCT/US94/05775
 (87) 国際公開番号 WO94/28204
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)12月8日
 (31) 優先権主張番号 08/069, 040
 (32) 優先日 1993年5月28日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, JP

(71) 出願人 テクナルム・リサーチ・インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州02139, ケンブリッジ, ワン・ケンドール・スクエア, ビルディテング 200, スウィート 2200
 (71) 出願人 アルファ・クオーツ・セア
 ヴェネズエラ国エスタド・ミランダ, クア, チャララヴェ, アヴェニダ・ア・カレテラ, フィナル, パルセラス 187 ア 189, ウルブ・メインダストリアル・リオ・トゥイ (番地なし)
 (74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水熱結晶成長用の濾過フローガイド

(57) 【要約】

本発明は、結晶成長装置の如き水熱反応容器用の濾過型のフローガイドであって、流量速度又は結晶成長時間を大きく低下させることなく、結晶生産効率及び結晶品質を改善する。フローガイドの一実施例は、結晶成長用の通常の水熱オートクレーブの内側に嵌合すると共に、少なくとも1つの中央入口導管を備えており、該中央入口導管によって、結晶養液が、オートクレーブの溶解ゾーンから該オートクレーブの成長チャンパの中へ流される。複数の漏斗が、入口導管を囲み、そのような漏斗は、それぞれの側縁部に沿って互いに隣接すると共に、漏斗の最内方の縁部において、入口導管の流入開口に隣接する。各々の漏斗は、実質的に中空の逆三角錐の形状とすることができ、その頂点ではなくその天底が、フィルタを保持する出口に開口している。入口導管、複数の漏斗、及び、出口チューブは、オートクレーブの溶解チャンパ及び成長チャンパを通る結晶養液の流れを最適な状態で案内して、滑らかな流量及びフローパターンを生じさせると共に、無駄になる結晶の堆積を減少させる。入口導管又は漏斗、あるいは、これら入口導管及び

漏斗は更に、選択的に採用されるフィルタを備えることができ、これらフィルタは、流れ抵抗が最小の状態で、溶液の対流を促進するように位置決めされる。従って、フローガイドは、汚染物を濾過して取り除く作用も有り、これにより、高純度、高完全度の結晶を生産する。

【特許請求の範囲】

1. フローガイドであって、

(a) 第1の開口及び第2の開口を有する少なくとも1つの入口導管と、

(b) 前記少なくとも1つの入口導管を半径方向において包囲する複数の漏斗とを備え、各々の漏斗は、第1の開口から第2の開口に向かってテーパ形状を有しており、前記漏斗の第1の開口の断面積は、前記第2の開口の断面積よりも大きく、各々の漏斗は、少なくとも1つの隣接する漏斗、及び、前記少なくとも1つの入口導管に対して、封止的に当接していることを特徴とするフローガイド。

2. 請求項1のフローガイドにおいて、前記少なくとも1つの入口導管の最も狭い断面積が、各々の漏斗の最も狭い断面積の合計に実質的に等しいことを特徴とするフローガイド。

3. 水熱結晶成長反応容器の中で使用されるようになされたフローガイドであって、

(a) 第1の開口及び第2の開口を有すると共に、水熱反応容器の中で中央に位置する、少なくとも1つの入口導管と、

(b) 前記少なくとも1つの入口導管を半径方向において包囲する複数の漏斗とを備え、各々の漏斗は、第1の開口及び第2の開口を有しており、前記漏斗の第1の開口の断面積は、前記第2の開口の断面積よりも大きく、各々の漏斗は、少なくとも1つの隣接する漏斗、及び、前記少なくとも1つの入口導管に対して、封止的に当接しており、

前記複数の漏斗は、水熱反応容器の成長ゾーンから溶解ゾーンを分離しており、

これにより、前記溶解ゾーンと前記成長ゾーンとの間の温度差が、前記溶解ゾーンから前記入口導管を通して前記成長ゾーンの中へ入る結晶養分含有溶液の流れを誘発すると共に、前記成長ゾーンから各々の漏斗を通して前記溶解ゾーンの中に入る結晶養分欠乏溶液の流れを誘発することを特徴とするフローガイド。

4. 請求項3のフローガイドにおいて、前記少なくとも1つの入口導管の最も狭い断面積が、各々の漏斗の最も狭い断面積の合計に実質的に等しいことを特徴とするフローガイド。

5. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、前記複数の漏斗が、カラーの中に支持されており、各々の漏斗の第1の開口は、前記カラーに隣接し、前記カラーは、前記少なくとも1つの入口導管を半径方向に包囲して該入口導管に封止的に当接していることを特徴とするフローガイド。

6. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、

(c) 前記入口導管を通して流れる溶液から不純物を捕獲するように、前記入口導管の中に設けられたフィルタと、

(d) 各々の漏斗を通して流れる溶液から不純物を捕獲するように、各々の漏斗の中に設けられたフィルタとを更に備えることを特徴とするフローガイド。

7. 請求項6のフローガイドにおいて、前記複数の漏斗が、カラーの中に支持されており、各々の漏斗の第1の開口は、前記カラーに隣接し、前記カラーは、前記少なくとも1つの入口導管を半径方向に包囲して該入口導管に封止的に当接していることを特徴とするフローガイド。

8. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、第1の開口及び第2の開口を有する出口チューブを各々の漏斗に備えており、該出口チューブの第1の開口が、前記漏斗の第2の開口に隣接することを特徴とするフローガイド。

9. 請求項8のフローガイドにおいて、

(c) 前記少なくとも1つの入口導管を通して流れる溶液から不純物を捕獲するように、前記入口導管の中に設けられたフィルタと、

(d) 前記出口チューブを通して流れる溶液から不純物を捕獲するように、前記出口チューブの中に設けられたフィルタとを更に備えることを特徴とするフローガイド。

10. 請求項9のフローガイドにおいて、前記入口導管の最も狭い断面積が、各々の出口チューブの最も狭い断面積の合計に実質的に等しいことを特徴とするフローガイド。

11. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、前記少なくとも1つの入口導管の流入開口が、各々の漏斗の第1の開口に隣接することを特徴とするフローガイド。

12. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、前記入口導管の第1の

開口が、当該フローガイドの長手方向の軸線に沿って、各々の漏斗の第2の開口に隣接することを特徴とするフローガイド。

13. 請求項8のフローガイドにおいて、前記入口導管の第1の開口が、当該フローガイドの長手方向の軸線に沿って、各々の出口チューブの第2の開口に隣接することを特徴とするフローガイド。

14. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、前記入口導管が、実質的に楕円形の断面を有し、また、前記入口導管の長手方向の軸線から20°よりも小さい角度で傾斜する壁部を有することを特徴とするフローガイド。

15. 請求項8のフローガイドにおいて、前記入口導管が、実質的に楕円形の断面を有し、また、前記入口導管の長手方向の軸線から20°よりも小さい角度で傾斜する壁部を有することを特徴とするフローガイド。

16. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、各々の漏斗が、実質的に中空の逆三角錐として形成され、該漏斗の第2の開口が、前記逆三角錐の天底に位置することを特徴とするフローガイド。

17. 請求項8のフローガイドにおいて、各々の漏斗が、実質的に中空の逆三角錐として形成され、該漏斗の第2の開口が、前記逆三角錐の天底に位置することを特徴とするフローガイド。

18. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、各々の漏斗が、

(a) 前記入口導管に当接して該入口導管と連続する湾曲した上縁部を有する、湾曲した最内方の壁部と、

(b) 隣接する漏斗の側壁と各々実質的に連続する、実質的に三角形の2つの側壁と、

(c) 湾曲した上縁部を有する実質的に三角形の湾曲した最外方の壁部とを備え、

前記最内方及び最外方の壁部が、互いに実質的に平行であり、前記2つの側壁と交差することを特徴とするフローガイド。

19. 請求項18のフローガイドにおいて、

(i) 各々の漏斗に設けられ、第1の開口及び第2の開口を有する出口チューブであって、前記出口チューブの第1の開口が、各々の漏斗の第2の開口に

隣

接している、出口チューブと、

(i i) 前記入口導管を通して流れる溶液から不純物を捕獲するように、少なくとも1つの入口導管の中に設けられたフィルタと、

(i i i) 前記出口チューブを通して流れる溶液から不純物を捕獲するように、各々の出口チューブの中に設けられるフィルタとを更に備えることを特徴とするフローガイド。

20. 水熱反応容器用のフィルタ保持型フローガイドであって、

(a) 第1の開口及び第2の開口を有し、その中にフィルタが設けられている、少なくとも1つの入口導管と、

(b) 第1の開口及び第2の開口を有し、その中にフィルタが設けられている、少なくとも1つの出口導管とを備え、前記少なくとも1つの出口導管が、前記入口導管に対して封止的に当接しており、

前記入口導管のフィルタが、当該フローガイドの長手方向の軸線に沿って、前記出口導管のフィルタから隔置されていることを特徴とするフィルタ保持型フローガイド。

21. 請求項20のフローガイドにおいて、前記入口導管のフィルタが、前記少なくとも1つの入口導管の前記第2の開口に隣接して設けられ、前記出口導管のフィルタが、前記少なくとも1つの出口導管の前記第2の開口に隣接して設けられることを特徴とするフローガイド。

22. 請求項20のフローガイドにおいて、前記少なくとも1つの入口導管を半径方向において包囲する複数の出口導管を備え、各々の出口導管が、少なくとも1つの隣接する出口導管及び少なくとも1つの入口導管に対して、封止的に当接することを特徴とするフローガイド。

23. 請求項20のフローガイドにおいて、前記少なくとも1つの出口導管を半径方向において包囲する複数の出口導管を備え、各々の入口導管が、少なくとも1つの隣接する入口導管及び少なくとも1つの出口導管に対して、封止的に当接することを特徴とするフローガイド。

24. 請求項20、21、22又は23のフローガイドにおいて、前記少なくとも1つの入口導管の最も狭い断面積の合計が、前記少なくとも1つの出口導管の

最も狭い断面積の合計に実質的に等しいことを特徴とするフローガイド。

25. 水熱結晶成長反応を改善するための方法であって、

(a) 水熱反応容器の中に、該反応容器の溶解ゾーンから前記反応容器の内側の中央を通して前記反応容器の成長ゾーンへ溶液を案内するための手段を設ける工程と、

(b) 前記水熱反応容器の中に、前記成長ゾーンから前記反応容器の内側の周囲を通して前記溶解ゾーンへ溶液を案内するための手段を設ける工程とを備えることを特徴とする方法。

26. 請求項25の方法において、

(c) 前記水熱反応容器の中の前記反応容器の溶解ゾーンと成長ゾーンとの間の境界部に、溶液濾過手段を設ける工程を更に備えることを特徴とする方法。

27. 請求項25又は26の方法において、

前記溶解ゾーンから前記成長ゾーンへ溶液を案内するための前記手段が、第1の開口及び第2の開口を有する少なくとも1つの入口導管を備えており、

前記成長ゾーンから前記溶解ゾーンへ溶液を案内するための前記手段が、複数の漏斗を備えており、各々の漏斗は、第1の開口から第2の開口へテーパ状になっており、前記漏斗の第1の開口の断面積は、前記第2の開口の断面積よりも大きく、各々の漏斗は、少なくとも1つの隣接する漏斗及び前記入口導管に対して封止的に当接して、前記入口導管を半径方向において包囲しており、

前記入口導管の断面積は、各々の漏斗の第2の開口の断面積の合計に等しいことを特徴とする方法。

28. 水熱結晶成長装置であって、

水熱反応容器であって、結晶養素源、及び、初期体積の結晶溶解溶液を保持するようになされた溶解ゾーンと、前記溶解ゾーンに隣接し、少なくとも1つの出発種結晶及び最終的な結晶成長産物を支持するようになされた、成長ゾーンと、当該水熱反応容器の一端部に設けられる封止可能な開口と、該封止可能な開口に

取り付けられるようになされたシール蓋とを備える、水熱反応容器と、

前記水熱反応容器を包囲し、前記溶解ゾーン及び成長ゾーンを加熱して調節可能な温度差に維持するための、制御可能なヒータと、

請求項1、2、3、4、20又は21のフローガイドであって、前記溶解ゾーンと成長ゾーンとの間の境界面において、前記水熱反応容器の内側に嵌合し、これにより、前記フローガイドの周囲が前記反応容器の内側面に対して封止的に当接するようになされている、フローガイドとを備えることを特徴とする水熱結晶成長装置。

29. 水熱結晶成長装置であって、

水熱反応容器であって、結晶養素源、及び、初期体積の結晶溶解溶液を保持するようになされた溶解ゾーンと、前記溶解ゾーンに隣接して該溶解ゾーンに接続され、少なくとも1つの出発種結晶及び最終的な結晶成長産物を支持するようになされた、成長ゾーンと、当該水熱反応容器の一端部に設けられる封止可能な開口と、該封止可能な開口に取り付けられるようになされたシール蓋とを備える、水熱反応容器と、

前記水熱反応容器を包囲し、前記溶解ゾーン及び成長ゾーンを加熱して調節可能な温度差に維持するための、制御可能なヒータと、

請求項8のフローガイドであって、前記溶解ゾーンと成長ゾーンとの間の境界面において、前記水熱反応容器の内側に嵌合し、これにより、前記フローガイドの周囲が前記反応容器の内側面に対して封止的に当接するようになされている、フローガイドとを備えることを特徴とする水熱結晶成長装置。

30. 改善された水熱結晶成長装置であって、

水熱反応容器であって、結晶養素源、及び、初期体積の結晶溶解溶液を保持するようになされた溶解ゾーンと、前記溶解ゾーンに隣接して該溶解ゾーンに接続され、少なくとも1つの出発種結晶及び最終的な結晶成長産物を支持するようになされた、成長ゾーンと、当該水熱反応容器の一端部に設けられる封止可能な開口と、該封止可能な開口に取り付けられるようになされたシール蓋とを備える、水熱反応容器と、

前記水熱反応容器を包囲し、前記溶解ゾーン及び成長ゾーンを加熱して調節可能な温度差に維持するための、制御可能なヒータと、

請求項9のフローガイドであって、前記溶解ゾーンと成長ゾーンとの間の境界面において、前記水熱反応容器の内側に嵌合し、これにより、前記フローガイド

の周囲が前記反応容器の内側面に対して封止的に当接するようになされている、フローガイドとを備えることを特徴とする改善された水熱結晶成長装置。

31. 請求項28の水熱結晶成長装置において、前記フローガイドと前記反応容器の内側面との間に嵌合するようになされたシール手段を更に備えることを特徴とする水熱結晶成長装置。

32. 請求項31の水熱結晶成長装置において、前記シール手段が、金網であることを特徴とする水熱結晶成長装置。

33. 請求項31の水熱結晶成長装置において、前記シール手段が、スチールウールであることを特徴とする水熱結晶成長装置。

34. 請求項30の水熱結晶成長装置において、前記フローガイドと前記反応容器の内側面との間に嵌合するようになされたシール手段を更に備えることを特徴とする水熱結晶成長装置。

35. 請求項34の水熱結晶成長装置において、前記シール手段が、金網であることを特徴とする水熱結晶成長装置。

36. 請求項34の水熱結晶成長装置において、前記シール手段が、スチールウールであることを特徴とする水熱結晶成長装置。

【発明の詳細な説明】

水熱結晶成長用の濾過フローガイド

発明の背景

本発明は一般に、単結晶を成長させるための水熱装置及び水熱方法に関し、特に、水熱成長プロセスの中における流れの案内及び溶液の濾過に関する。

ラジオ、テレビ、通信、及び、電子産業において周波数制御を行うための、 α 石英の如き高純度で結晶完全度を有する単結晶に対する需要が大きい。水熱技術は、上述の及び他の用途に用いられる高完全度の単結晶を成長させるために使用されてきた。

通常のプロセスを簡単に説明すると、ほぼ不溶性の結晶養素すなわち出発材料が、閉鎖されたスチールのオートクレーブの中の水溶液溶媒の中に浸漬される。その内容物は過熱され、これにより、溶媒を膨張させてオートクレーブ全体を充填させ、上記内容物を加圧し、上記オートクレーブの第1のゾーンの結晶養素を溶解させる。温度勾配を与えて、上記第1のゾーンから異なる温度を有する第2のゾーンへの、養素含有溶液の対流を促進する。そのような溶液は、その飽和点に達し、結晶養素が第2のゾーンで析出する。通常、種結晶のラックが、核生成点として上記第2のゾーンに設けられ、養素のランダムな自己核生成を極力少なくする。従来技術の水熱結晶装置及び水熱結晶方法のに関して下の段落で述べる以上の詳細に関しては、例えば、Sullivanの米国特許第2,994,593号(1961年8月1日)、Kolbの米国特許第3,271,114号(1964年6月15日)、V. A. Kuznetsov及びA. N. Lobachevの論文「結晶成長を行うための水熱方法("Hydrothermal Method for the Growth of Crystals")」(Soviet Physics-Crystallography, vol. 17, No. 4 (Jan. -Feb., 1973)、及び、R. A. Laudiseの論文「結晶の水熱合成法("Hydrothermal Synthesis of Crystals")」(Special Report, C&EN, Sep. 28, 1987, pp. 30-42)を参照されたい。

幾つかのファクタが、水熱成長された結晶の品質、及び、結晶の生産効率に影響を与える。そのようなファクタとしては、出発材料の中に含まれるあるいはオートクレーブ容器及びバップルの腐食により溶液の中に導入される、不純物の存在、核生成に使用される種結晶の品質、標準的なオートクレーブ装置の中の溶解した養素のフローパターン、バップルの構造、及び、成長速度の均一性に影響を与える温度及び圧力の変動が挙げられる。例えば、Balascio et al. の「水熱成長された石英の品質及び完全度に影響を与えるファクタ ("Factors Affecting the Quality and Perfection of Hydrothermally Grown Quartzs")」(Proc. 34th Annual Symposium on Frequency Control, 65-71 (1980))、Klipov et al. の「合成石英結晶の成長に与える対流の影響 ("Influence of Convective Flows on the Growth of Synthetic Quartz Crystals")」(Proc. 45th Ann. Symp. Freq. Control, 29-36 (1991))、Johnson et al. の「石英を水熱成長させるための、バップル、温度差、及びパワーの間の関係の実験的な決定 ("Experimental Determination of the Relationship among Baffle, Temperature Difference and Power for the Hydrothermal Growth of Quartz")」(43rd Ann. Symp. Freq. Control, 447-458 (1989))を参照されたい。

上述の如きファクタを制御するために、種々の努力が行われてきた。例えば、反応容器、バップル、種ラック及び種クリップに対して、不活性金属すなわち貴金属のライニングが提案されている。そのようなライニングは、溶媒の腐食効果に良く耐えて、鉄及び他の金属のケイ酸塩の形成を極力少なくし、従って、最終的な結晶の中の介在物を減少させる。エッチングされた転位のない種を用い、その上で、高周波用途の低転位結晶を成長させることもできる。これに関しては、

例えば、Barns et al. の「水熱結晶化による調製された転位のない低転位石英 ("Dislocation-free and low-dislocation quartz prepared by hydrothermal crystallization")」(J. Crystal Growth 43, 676-686 (1978)、Croxall et al. の「高純度石英の成長及び結晶化 ("Growth and Characterization of High Purity Quartz")」(Proc. 36th Ann. Symp. Freq. Control, 62-65 (1982))、及び、Armington et al. の「高純度、低転位石英の成長 ("The Growth of High Purity, Low Dislocation Quartz")」(Proc. 38th Annual Symp. Freq. Control, 3-7 (1984))を参照のこと。低圧水熱結晶成長プロセスにおいて大量の水溶液を用い、シリコンを含まない材料の高品質結晶を製造することができる。Caporaso et al. の米国特許第4, 579, 622号(1986年4月1日)参照。

また、水熱結晶成長の当業者は、溶解した養素及び溶媒が、オートクレーブの溶解ゾーンと成長ゾーンとの間で、前後にランダムに、更には乱流となって流れることも認識している。この問題は、対流ではなくランダムな混合を生ずる傾向がある、通常のバッフルフラットな多孔板を用いることに伴う固有の問題である。例えば、Annamalai et al. の「石英単結晶の水熱成長速度に与える、対流バッフル並びに硝酸リチウム及び硝酸リチウムドーパントの効果 ("Effect of Convective Baffle & Lithium Nitrite and Lithium Nitrite Dopants on Hydrothermal Growth Rate of Quartz Single Crystals")」(21 Indian J. Tech. 425-430 (Oct. 1983))を参照のこと。ランダムフローは、オートクレーブの壁部及び要素上の溶解した養素の無駄な核生成、並びに、一般にスチールから形成されるそのような要素の溶媒による腐食を促進

する。また、鉄又はアルミニウムのケイ酸塩、及び、気泡（気体の泡）を含む不純物の問題となる程度の量が蓄積されて、結晶成長において介在物を形成する。

また、集中的な対流の影響によって、オートクレーブの成長ゾーン全体を通じて、結晶の形成が不均一である。Klipov et al. の論文（Proc. 45th Ann. Symp. Freq. Control, 29-36 (1991)）を参照のこと。

Annamalai et al. は、水熱装置の中の流体の流れを良好にすること、すなわち、水熱装置の中の温度の低い流体及び温度の高い流体のランダムな混合に対して、対流の流体が好ましいことを議論している。Annamalai等は、対流を促進する際の彼等の設計構造を有する「対流バッフル」のメリットを議論しているが、そのようなバッフルの詳細な設計を何等開示していない。彼等は、サイフォンを追加し、チューブを彼等の設計のバッフルまで延長させ、これにより、流体の変化境界域における混合を極力少なくするという実験を行ったが、そのような部品が流量を大きく阻害するので、そのような部品を直ぐに諦めている。（Annamalai et al. の論文（21 Indian J. Tech. at 426, col. 2）参照。

米国発明登録（U. S. Invention Reg.）No. H580（1989年2月7日）には、水熱装置に「強制対流」を与えて結晶の不完全度及び介在物を減少させる、「高完全度の石英を成長させるための方法及び装置（"Method and Apparatus for Growing High Perfection Quartz"）」がVigにより記載されている。別個のフィルタ容器及びポンプが、結晶成長オートクレーブに取り付けられ、溶解ゾーンから、成長ゾーン及びフィルタ容器へ更に、溶解ゾーンへ戻るという方向の連続的な循環経路において、オートクレーブを通して溶液を循環させる。しかしながら、フィルタ容器として第2のオートクレーブを用いることは、水熱プロセスを複雑にすると共にその長さを大きくし、水熱結晶成長のコストを大幅に増大させる。フィルタ容器は、装置の体積を増大させ、これにより、一定の圧力を維持すること、及び、ゾーンの温度を制御することを、より困難にする。更に、強制対流は、結晶養液溶液と共に汚染粒子を搬送する傾向があり、結晶が介

在物を含む危険性を増大させる。上記 V i g の装置は、養素欠乏溶液から汚染粒子を除去するためのフィルタを提案しているが、そのようなフィルタは、溶解した養素及び汚染物が成長チャンバを通過してしまった後にしか機能しない。

従って、通常の水熱結晶成長装置におけるフローパターンを改善し、これにより、結晶の品質及び結晶の生産効率を改善して無駄な結晶の堆積を極力少なくする、簡単に経済的な方法が望まれている。また、結晶成長の間に養素含有溶液の中に存在する不純物の濃度を減少させ、これにより、介在物密度を減少させて結晶の完全性の度合いを高める必要もある。

発明の概要

本発明は、水熱結晶成長の如きプロセスにおいて溶液の流れを改善すると共にそのような溶液を濾過し、これにより、結晶の品質並びに結晶の生産効率を改善するための、廉価で簡単な手段を提供する。すなわち、本発明は、水熱反応容器の溶解ゾーン及び成長ゾーンを通る結晶養素含有溶液及び結晶養素欠乏溶液を濾過し且つそのような溶液を最適に案内し、これにより、結晶の介在物及び傷を減少させ且つ容器の壁部に堆積する無駄な結晶を排除することができる。従って、本発明の濾過型のフローガイドは、高純度且つ高完全度の結晶を生産し、結晶の生産効率を極めて高める。さらに、本発明は、従来技術のバツフルに代えて、周知の水熱オートクレーブの中に容易に嵌合させることができるようになされている。

一実施例においては、フローガイドは、中央入口導管、及び、複数のテーパ形状の漏斗を備えており、これら漏斗は、互いに封止的に当接し、上記入口導管を半径方向において包囲する。本フローガイドの構造は、溶液の対流が上記入口導管を一方の方向に通り、また、上記漏斗を反対の方向に通ることを可能とする。本フローガイドは、標準的な水熱反応容器あるいはオートクレーブの中で垂直方向に配置され、オートクレーブの溶解ゾーンと成長ゾーンとを分離することができる。養素含有溶液は、中央入口導管を通して、溶解ゾーンから成長ゾーンへ流れる。養素欠乏溶液は、各々の漏斗を通して、成長ゾーンから溶解ゾーンへ流れる。別の実施例においては、フィルタ保持型フローガイドが提供され、このフィルタ保持型フローガイドにおいては、入口導管及び出口導管の中にフィルタが設

けられ、これにより、水熱反応容器の中に連続的な溶液の対流を維持しながら、結晶溶液から不純物を捕獲するかあるいは吸着する。

図面の簡単な説明

図面において、

図1は、水熱結晶成長装置の概略図であり、

図2は、通常の円筒形の水熱オートクレーブ（実寸ではない）の中に設けられた本発明のフィルタ保持型フローガイドを切断して示す斜視図であって、溶解結晶のための望ましい対流パターンを矢印で示しており、

図3は、フィルタ保持型フローガイドだけを示す斜視図であり、

図4は、フィルタ保持型フローガイドを切断して示す斜視図であり、

図5は、フローガイドの別の実施例を示しており、図5（a）及び（b）は、斜視図であり、図5（c）は、封止カラーに支持された複数の漏斗によって包囲された1つの中央入口導管を有するフローガイドの平面図であり、

図6（a）は、封止カラーに支持された複数の漏斗によって包囲された2つの入口導管を有する2つのフローガイドの平面図、図6（b）は、そのようなフローガイドの側面図、図6（c）は、フィルタを更に備える上記フローガイドの平面図、図6（d）は、そのようなフローガイドの側面図であり、

図7（a）及び（c）は、フローガイドの可能な2つの構造を概略的に示す長手方向の断面図（実寸ではない）である。

好ましい実施例の説明

本発明の濾過フローガイドは、水熱反応容器の溶解チャンバと成長チャンバとの間で、上記容器の内側面に沿って生ずる、結晶含有溶液及び結晶欠乏溶液のランダムな流れのパターンすなわち乱流パターンを防止し、そのような溶液の中の混入物を濾過するように設計されている。

図1は、通常の水熱結晶成長装置を概略的に示しており、この水熱結晶成長装置は、炉10の中に収容された垂直なオートクレーブすなわち反応容器12を備えている。この反応容器は、複数のヒータバンドによって包囲することにより、異なる温度に維持される、2つのチャンバスすなわちゾーンを備えており、上記チャンバはそれぞれ、「溶解ゾーン」13及び「成長ゾーン」14である。大部分

の

結晶、及び、これら結晶の鉱物の溶解度は、温度の増加と共に増大するので、溶解ゾーン13は通常、オートクレープの底部に設けられ、オートクレープの頂部に設けられる成長ゾーン14よりも高い温度に維持される。従来技術のパッフル（邪魔板）17（一般には、多孔板）が図1に示されており、このパッフルは、溶解チャンバ13と成長チャンバ14を分離して、これらのゾーンすなわちチャンバの間に温度差を維持すると同時に、溶解チャンバと成長チャンバとの間で溶液が流れることを許容する。反応容器12は、成長ゾーン14の頂部に開口を有しており、この開口は、水熱結晶成長プロセスを行わせるための適宜な出発材料を反応容器12に充填した後に、シール蓋15によって、封鎖される。

溶解ゾーン13においては、破碎された石英の如き結晶養素が、水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムの強塩基性の溶液の如き、水溶液溶媒の中に浸漬されている。この溶媒の初期体積は通常、反応容器12の少なくとも3分の1であり、過熱時の所望の圧力に応じて変えることができる。上記溶媒は、該溶媒が膨張して容器12を充満し、結晶養素源16を溶解することができるように、超臨界条件まで過熱される。水熱条件は、所望の水熱反応又は結晶産物に応じて、変えることができる。例えば、電子部品等級の石英を成長させるための代表的な条件は、約1000-2000気圧の反応圧力、並びに、溶解ゾーンにおける325-450°Cの温度、及び、成長ゾーンにおける300-400°Cの温度を必要とする（すなわち、成長ゾーンの温度は、溶解ゾーンの温度よりも、25-100°Cだけ低い）。

結晶養素含有溶液が、自然対流すなわち「浮力」対流によって、温度の高い溶解ゾーン13から温度の低い成長ゾーン14の中へ、上方へ流れる。養素含有溶液は、温度の低い成長ゾーンで過飽和状態となり、過剰の結晶溶質が、溶液から析出する。一般に、 α 石英の如き種結晶のラックが、核生成点として設けられ、単結晶のより規則正しい成長を生じさせる。次に、温度の下がった養素欠乏溶液が沈んで溶解ゾーン13に戻り、この溶解ゾーンにおいて、養素源16の多くを再度過熱して溶解し、再び上方へ流れる。この水熱サイクルは、養素源16が無

くなるまで、繰り返す。水熱結晶成長プロセスは一般に、商業的な使用に適する結晶を成長させるのに、数日乃至数カ月を要する。

温度の増加と共に、結晶の溶解度がある範囲を超えて減少する幾つかの例においては、溶解ゾーン及び成長ゾーンの位置を逆転させることができる。養素源を支持する温度の低い溶解チャンバが、温度の高い成長チャンバの上に位置することになる。結晶養素含有溶液は、上方のチャンバから、対流により下降して、下方の成長チャンバに入り、この成長チャンバにおいて養素が結晶化することになる。

図2は、本発明のフィルタ保持型フローガイド20を示しており、このフィルタ保持型フローガイドは特に、結晶成長ゾーン14が底部の溶解ゾーン13の上に位置している円筒形の水熱オートクレープすなわち反応容器12の内側に嵌合するようになされている。フローガイド20は、水熱プロセスの温度、圧力及び腐食の条件に耐え得る、焼戻し鋼又は他の適宜な材料から形成することができる。不活性金属すなわち貴金属、あるいは、ニッケルベースの超合金を用いてフローガイド20を形成するかあるいは被覆して、結晶の傷を更に少なくすることができる。

図2乃至図5を全体的に参照すると、フローガイド20は、第1の開口23及び第2の開口26を有する少なくとも1つの中央入口導管22を備えており、この導管の第1の開口23は、フローガイドを水熱オートクレープの中に入れた時に、溶解チャンバの中に位置するか、あるいは、該溶解チャンバに隣接する。上記入口導管22には、オプションのフィルタ（随意に採用されるフィルタ）27を取り付けることができ、このオプションのフィルタは、ワイヤーメッシュ（金網）又はスチールウールの如きトラップ材料（捕獲材料）、あるいは、適宜な吸着材料を含む。図2及び図7（a）の実施例を参照すると、矢印24は、結晶養素含有溶液が、オートクレープの溶解ゾーン13から、第1の開口23を通して、入口導管22に沿って第2の開口26及びフィルタ27を通過し、成長チャンバ14の中に入るように、上方へ流れる状態を示している。フィルタ28は、結晶養素含有溶液が結晶成長が生ずる成長チャンバ14に入る前に、鉄及びケイ酸

アルミニウムの如き微量の不純物をトラップするすなわち捕獲する役割を果たす。養素含有溶液から不純物を濾過して取り除くことにより、最終的な結晶産物の介在物の量及び転位が減少する。

複数の出口導管（図2乃至図5に出口漏斗30として示す）が、互いに関して及び入口導管22に関して、封止的に当接し、これにより、入口導管を半径方向において包囲している。出口漏斗30は、オレンジの半分の区分に類似したリング形状になるように互いに融着されており、一方、各々の漏斗は、入口導管22の第1の流入開口23においてあるいは該流入開口付近で、入口導管22に接続されるのが最も好ましい。各々の漏斗30は、第1の開口39から第2の開口40に向かってテーパ形状をなし、上記第2の開口が、当該漏斗の第1の開口よりも小さな断面積を有するのが好ましい。最も好ましい実施例においては、各々の漏斗30は、中空の逆三角錐のような形状を実質的に有しており、その転倒された頂点が、漏斗30の天底の第2の開口40になっている。すなわち、出口漏斗30は、直線的な上縁部31を有する実質的に三角形の2つの側壁32と、外方に向かって凸状を呈する上縁部33を有する実質的に三角形の湾曲した外側壁34と、凹状のすなわち内方へ湾曲した上縁部35を有して入口導管22に隣接する内側壁36とを備えている。各々の漏斗30は、漏斗の直線的な側方上縁部31に沿って少なくとも1つの隣接する漏斗に隣接し、また、その漏斗の最内方の縁部35において入口導管22に隣接している。各漏斗の最外方の縁部33は一緒になって円を形成し、この円の外径は、反応容器の内径に実質的に等しく、従って、フローガイド20が、反応容器12の中にぴったりと嵌合することを許容する。

再度図2乃至図4を参照すると、漏斗の第2の開口40は、先端開口44を有するオプションの出口チューブ42に連続するように、開放することができる。出口チューブ42は、先端開口44に隣接するオプションのフィルタ46を更に備えることができ、該フィルタは、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸鉄、並びに、溶媒と容器12又はフローガイド20との相互作用により生ずる他の副生成物を含む汚染粒子を養素欠乏溶液から除去する。

邪魔を受けない流れの場合には、入口導管22の断面積は、各々の漏斗の最も狭い点(例えば、漏斗の第2の開口40)の断面積の合計、あるいは、出口チューブ42が設けられる場合には、各出口チューブ42の断面積の合計に等しいのが好ましい。漏斗の壁部は、ほぼ垂直に急勾配で傾斜しているのが好ましい。こ

の構成は、非ランダム非混合の定常流を好ましい状態で許容し、(i)結晶養素含有溶液が、入口導管22を通過して、成長チャンバ14へ流れ、また、(ii)養素欠乏溶液が、漏斗30及び出口チューブ42を通過して、溶解ゾーン13の中へ戻る。標準的な水熱オートクレープで使用するための最も好ましい実施例は、入口導管22を包囲する8つの漏斗30を有する。8つの漏斗を有する構造は、4つの漏斗の場合よりも漏斗の壁部32、34、36の傾斜をより急勾配にして、同じ体積のオートクレープをカバーすることを可能とする。4つの漏斗の場合に、その漏斗の壁部を8つの漏斗の場合のように急勾配にすると、各漏斗の高が大きくなり過ぎて、商業的に入手可能な標準的な水熱オートクレープの邪魔になり、これにより、流れを過度に阻害して、結晶の生産性を低減する傾向がある。

また、図2に示すように、濾過手段(金網、スチールウール、又は他の濾過材料、あるいは、化学的な吸着剤)50を、漏斗の最外方の縁部33と容器12との間に結めて、漏斗と容器との間の空間を総てシールし、これにより、容器の壁部に沿う溶解ゾーンと成長ゾーンとの間の溶液のランダムな流れを低減させると共に、溶液から汚染物を濾過して取り除くことができる。

図2の最も好ましい実施例においては、加熱された養素に富む溶液は、成長チャンバ14の中央領域を通る少なくとも1つの中央入口導管22を通過して、矢印24で示すように上方へ流れ、そこで、養素を種結晶のラック18の上に堆積させる。温度が低下した養素欠乏溶媒は次に、矢印28で示すように、成長ゾーン14の容器12の周辺領域に沿って、漏斗30及び出口42を通り、溶解ゾーン13へ流れる。濾過された溶媒が溶解チャンバ13に戻る際に、そのような溶媒は再加熱され、残っている結晶養素源16を更に溶解する。

種々の形態のフローガイド20が可能である。図示はしていないが、フローガイドの1つの実施例は、図2乃至図6に示す実施例とは実質的に逆転した形態を

有することができる。すなわち、そのような実施例は、オートクレープの底部に成長ゾーンを備え、結晶養素源（例えば、ラスカス（lascas）のバスケット）が上方の溶解ゾーンの中に懸架されている水熱装置の中に、上下を反対にした状態で装着されている。フローガイドは、水平方向で使用するようにすることもできる。例えば、互いに積み重ねられるのではなく、並置された溶解ゾーン及

び成長ゾーンを有し、強制的な対流によって運転される、水熱反応容器にすることができる。

そうではなく、図5（a）乃至図5（c）に示すように、各々の出口漏斗30は、実質的に楕円形の（例えば、円形の）断面を有すると共に、楕円形の第1及び第2の開口39、40を有する、実質的に円錐形の形状を有することができる。必須の要件ではないが、漏斗30は、互いに関して、また、入口導管22に関して、隣接するのが好ましい。複数の漏斗30は、入口導管の周囲の半径方向のそれぞれの形態を維持しながら、互いに関して及び入口導管に関して若干隔置することができる。この場合にも、漏斗と入口導管との間にシール剤又は接続構造を設けて、サポートを行わせると共に、及びランダムな流れを防止することが必要である。例えば、複数の漏斗30は、円形のカラー60の中で該カラーに隣接して嵌合することができ、該カラーが入口導管22を封止的に包囲する。図5

（a）は、出口漏斗30に対する入口導管22の最も好ましい長手方向の関係を示しており、この場合には、入口導管の第1の開口23は、各々の第1の開口39に隣接し、これにより、両方の第1の開口は、フローガイド20が水熱反応容器の中に置かれた時に、溶解ゾーンと成長ゾーンとの間の境界部に位置することになる。また、図5（b）に示すように、入口導管22の第1の開口23を、漏斗30の第2の開口40に接近して位置させ、入口導管の第1の開口23を、フローガイド20が入っている水熱反応容器の溶解ゾーンの中へ突出させることができる。しかしながら、入口導管及び漏斗の第1の開口23、40を同じ断面（溶解ゾーンと成長ゾーンとの間の境界部に位置する）の中で一致させ、入口導管22と漏斗30との間に生ずるデッドスペースを極力小さくすることが好ましい。そのようなデッドスペースは、流体又は他の物質を捕獲する可能性があり、あ

るいは、溶解ゾーンから成長ゾーンへの溶液の流れに乱流を生じさせる可能性がある。

また、図6(a) - (d)は、2以上の入口導管22を形成するフローガイド20の実施例を示している。この場合には、2つの入口導管22が、半径方向において包囲して複数の円錐形の漏斗30を支持するカラー60の中央に位置している。この場合にも、各々の入口導管22の断面積は、各々の漏斗の第2の開口

40の個々の断面積よりも大きくなければならないが、全部の入口断面積の合計は、全部の出口断面積の合計に実質的に等しいように維持されるのが好ましい。

図7(a) - (b)は、本発明の濾過作用に焦点を当てており、フローガイド20のフィルタ構造の簡単な実施例の長手方向の概略図である。入口導管22の断面積が、出口漏斗30の断面積の合計に実質的に等しい限り、出口漏斗30が、テーパ形状の漏斗ではなく実質的に円筒形のチューブであっても、効率的な濾過効果を得ることができる。また、フィルタを保持する種々の構造の入口導管及び出口導管が、濾過型のフローガイドを提供することができる。図2乃至図4、及び、図6(a)の実施例に関して、複数の円筒形の出口導管30が、互いに関して、及び、少なくとも1つの円筒形の入口導管に関して、半径方向において封止的に当接することができる。また、出口導管及び入口導管の相対的な位置は、図6(b)の場合とは逆転させることができる。単一の入口導管、及び、単一の出口導管の各々が、例えば、半円形の断面を有し、円筒形の水熱反応容器の中にぴったりと嵌合するように互いに封止的に当接している、並置された構造さえも可能である。

特に、図7の如き非テーパ形状のフローガイドの実施例に関する重要なファクタは、入口導管のフィルタ27を、フローガイドの長手方向の軸線に沿って、出口漏斗のフィルタ46から隔置して、対流を維持すると共に、効果的な濾過を達成することである。より詳細に言えば、フィルタ27は、図7(a)に示すように、漏斗30の第2の開口40付近に位置するフィルタ46から長手方向のある距離において、入口導管の第2の開口26に接近して設けることができる。上記フィルタ構造を水熱反応容器の中に入れると、フィルタ27は、成長ゾーンに隣

接して位置し、一方、フィルタ46は、溶解ゾーン13に隣接して位置することになる。フィルタ27、46が、非テーパ形状のフローガイド20の中で隔置された構造によって、流れ抵抗に差が生ずるために、結晶養素含有溶液は、溶解ゾーンから成長ゾーンへ容器の中心を通して流れる傾向があり、一方、結晶欠乏溶液は、成長ゾーンから溶解ゾーンへ容器の周囲に沿って流れる傾向がある。

図7(b)を参照すると、非テーパ形状のフローガイド20の中の入口導管のフィルタ及び出口導管のフィルタの相対的な位置を逆転させ、反対の流れ方向を

促進することもできる。周辺に設けられる複数の入口導管22'が、第1の開口39'及び第2の開口40'を有する、少なくとも1つの中央出口チューブ30'に対して、半径方向において封止的に当接する。フィルタ46'が、第2の開口40'に隣接して、中央出口チューブ30'の中に位置している。フィルタ27'が、第1の開口23'及び第2の開口26'を有していて周辺に設けられる各々の入口チューブ22'の中に設けられ、フィルタ27'が第2の開口26'に隣接している。上記フィルタの構造を有するフローガイドを水熱反応容器12の中に入れることによって、溶解ゾーン13から、容器の周囲に沿って周囲の入口チューブ30'を通して、成長ゾーン14に入り、その後種結晶のラック18を通過する、溶液の対流(矢印24')を促進することができる。溶液は、成長ゾーン14から、容器の中央中央に位置する出口導管22'を通して、溶解ゾーン13へ戻ることになる(矢印28')。

勿論、濾過の効果及び対流の効果は共に、図2乃至図4に示す本発明の最も好ましい実施例のフィルタ保持型フローガイド20において、最も高くなる。要約すると、好ましいフローガイドの入口導管22、漏斗30、及び、出口チューブ42は、フィルタ26、46の助けを受ける場合でも受けない場合でも、反応容器の内側の中央を通して、溶解ゾーン13から成長ゾーン14の中へ上方(矢印24)へ、その後、容器の内側の周囲に沿って溶解チャンバ13に向かって下方(矢印28)へ流れる、対流を案内する役割を果たす。上記フローガイドは、成長ゾーン及び溶解ゾーンの中に、良好な循環フローパターンが形成されることを促進する。このフローパターンは、反応容器全体にわたって、より滑らかな結晶

成長、及び、より均一な成長速度を生じさせる。フィルタによって、介在物すなわち不純物の密度を減少させることにより、改善された結晶品質が得られる。

電子部品等級の石英結晶を、概ね上述の高い圧力及び温度で、通常の水熱成長を行わせることにより、本発明のフローガイドをテストした。本発明は、通常の水熱オートクレーブにおける結晶成長の品質を大幅に改善する。表1は、フィルタ保持型フローガイド20を用いた場合及び用いない場合における、成長させた電子部品等級の α 石英の介在物密度を比較している。

表 1

介在物 サイズ	平均介在物密度 (介在物数/ cm^3)	最悪の介在物密度 (介在物数/ cm^3)
>100ミクロン		
フローガイドなし	0.1	0.9
フローガイドあり	0.001	0.01
70-100ミクロン		
フローガイドなし	0.8	2.5
フローガイドあり	0.01	0.2
30-70ミクロン		
フローガイドなし	1.5	3.6
フローガイドあり	0.3	0.6

走査型電子顕微鏡 (SEM) による分析は、本発明により成長させた α 石英は、本発明のフィルタ保持型フローガイドを用いないで成長させた結晶に比較して、十分に減少した量の介在物、例えば、アクマイト (acmite: $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$)、及び、エメリューサイト (emeleusite ($\text{Li}_2\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$)) を含んでいることを示した。例えば、100ミクロンよりも大きい介在物の平均密度については、本発明のフィルタ保持型フローガイドで成長させた結晶の場合には、通常のバツフルで成長させた結晶の場合に比較して、100分の1であった。同時に、本発明のフィルタ保持型フローガイド20を用い

た場合には、標準的な多孔板のバッフルを用いる水熱結晶成長方法と実質的に同じ結晶成長速度及び流れ速度を維持する。しかしながら、フローガイド20は、反応容器の壁部に沿う役に立たない不経済な結晶化を極めて少なくする。その理由は、本フローガイドによって促進されるフローパターンは、養素欠乏溶液を容器の壁部に沿って戻し、これにより、そのような壁部に堆積する結晶を総て溶解することができるからである。また、フローガイドは、通常のバッフルに比較して、反応容器の腐食を低減するということが観察された。フローガイドに付着した及

びフローガイドの中の残留物、並びに、オートクレーブの底部の残留物を分析したところ、不可避的な少量の不純物（例えば、アクマイト、エメリューサイト）が発生するが、そのような不純物の大部分は、フローガイド及びそのフィルタに溜まる。最後に、本発明は更に、標準的な結晶成長装置の中に容易に嵌合させることができ、また、他のバッフル、フィルタ又はポンプを必要としないという点において、従来技術に対する改善を提供する。

本発明の更に別の実施例は、本明細書の記載、あるいは、ここに開示する本発明の実施態様を考慮することにより、当業者には明らかとなろう。本明細書の記載及び実施例は、単なる例示として考えるべきものであり、本発明の真の範囲及び精神は、以下の請求の範囲に示されている。

【図1】

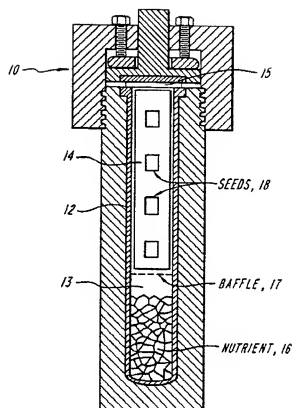


FIG. 1
(PRIOR ART)

【図2】

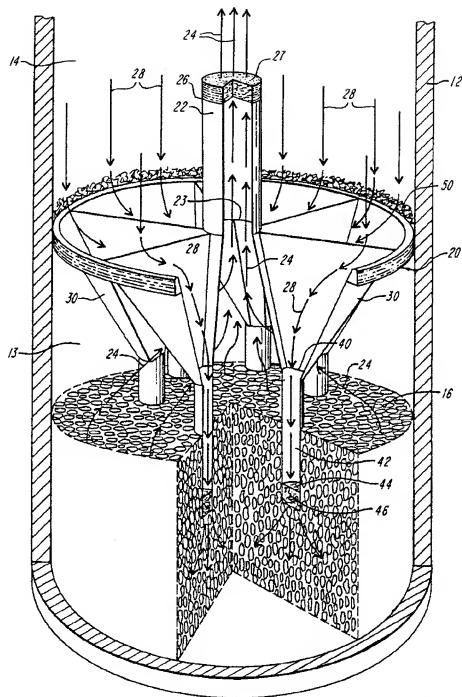
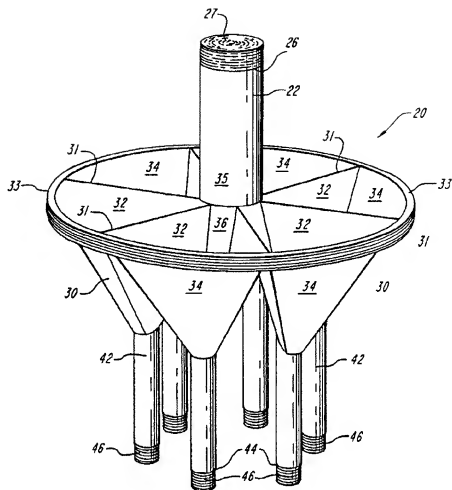


FIG. 2

【図3】

**FIG. 3**

【図 4】

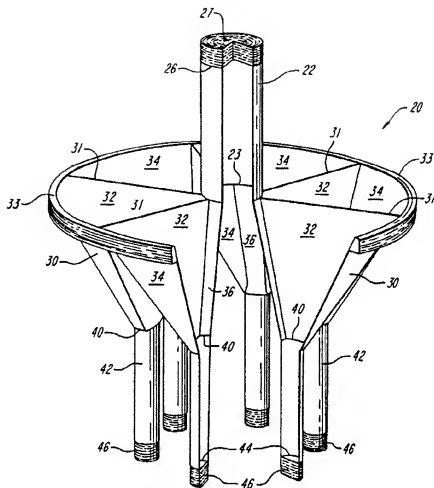
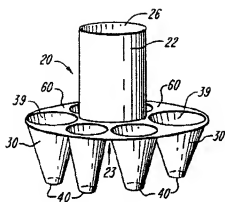
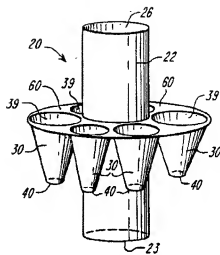
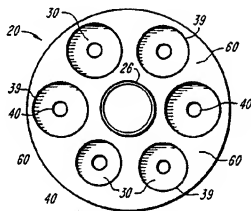
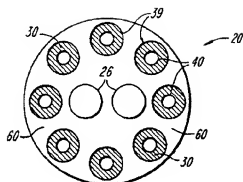
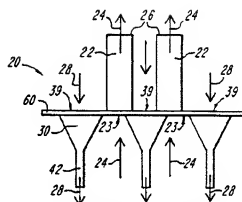
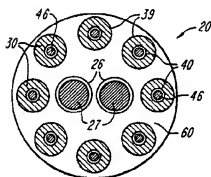
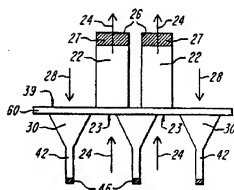


FIG. 4

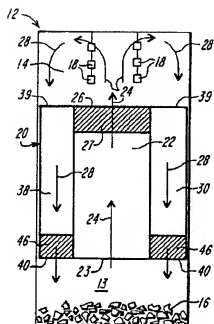
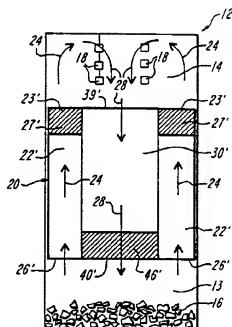
【図5】

**FIG. 5A****FIG. 5B****FIG. 5C**

【図6】

**FIG. 6A****FIG. 6B****FIG. 6C****FIG. 6D**

【図7】

**FIG. 7A****FIG. 7B**

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年9月22日

【補正内容】

明細書翻訳文第12頁第28行乃至第14頁第24行の記載（原文明細書11ページ15行乃至12ページ8行の記載に相当）を以下の通り訂正する。

『図7（b）を参照すると、非テーパ形状のフローガイド20の中の入口導管のフィルタ及び出口導管のフィルタの相対的な位置を逆転させ、反対の流れ方向を促進することもできる。周辺に設けられる複数の入口導管22'が、第1の開口39'及び第2の開口40'を有する、少なくとも1つの中央出口チューブ30'に対して、半径方向において封止的に当接する。フィルタ46'が、第2の開口40'に隣接して、中央出口チューブ30'の中に位置している。フィルタ27'が、第1の開口23'及び第2の開口26'を有していて周辺に設けられる各々の入口チューブ22'の中に設けられ、フィルタ27'が第2の開口26'に隣接している。上記フィルタの構造を有するフローガイドを水熱反応容器12の中に入れることによって、溶解ゾーン13から、容器の周囲に沿って周囲の入口チューブ22を通して、成長ゾーン14に入り、その後種結晶のラック18を通過する、溶液の対流（矢印24'）を促進することができる。溶液は、成長ゾーン14から、容器の中央中央に位置する出口導管30を通して、溶解ゾーン13へ戻ることになる（矢印28）。

勿論、濾過の効果及び対流の効果は共に、図2乃至図4に示す本発明の最も好ましい実施例のフィルタ保持型フローガイド20において、最も高くなる。要約すると、好ましいフローガイドの入口導管22、漏斗30、及び、出口チューブ42は、フィルタ27、46の助けを受ける場合でも受けない場合でも、反応容器の内側の中央を通して、溶解ゾーン13から成長ゾーン14の中へ上方（矢印24）へ、その後、容器の内側の周囲に沿って溶解チャンバ13に向かって下方（矢印28）へ流れる、対流を案内する役割を果たす。上記フローガイドは、成長ゾーン及び溶解ゾーンの中に、良好な循環フローパターンが形成されることを促進する。このフローパターンは、反応容器全体にわたって、より滑らかな結晶成長、及び、より均一な成長速度を生じさせる。フィルタによって、介在物すな

わち不純物の密度を減少させることにより、改善された結晶品質が得られる。』

請求の範囲

1. フローガイドであって、

(a) 第1の開口及び第2の開口を有する少なくとも1つの入口導管と、

(b) 前記少なくとも1つの入口導管を半径方向において包囲する複数の漏斗とを備え、各々の漏斗は、第1の開口から第2の開口に向かってテーパ形状を有しており、前記漏斗の第1の開口の断面積は、前記第2の開口の断面積よりも大きく、各々の漏斗は、少なくとも1つの隣接する漏斗、及び、前記少なくとも1つの入口導管に対して、封止的に当接していることを特徴とするフローガイド。

2. 請求項1のフローガイドにおいて、前記少なくとも1つの入口導管の最も狭い断面積が、各々の漏斗の最も狭い断面積の合計に実質的に等しいことを特徴とするフローガイド。

3. 水熱結晶成長反応容器の中で使用されるようになされたフローガイドであって、

(a) 第1の開口及び第2の開口を有すると共に、水熱反応容器の中で中央に位置する、少なくとも1つの入口導管と、

(b) 前記少なくとも1つの入口導管を半径方向において包囲する複数の漏斗とを備え、各々の漏斗は、第1の開口及び第2の開口を有しており、前記漏斗の第1の開口の断面積は、前記第2の開口の断面積よりも大きく、各々の漏斗は、少なくとも1つの隣接する漏斗、及び、前記少なくとも1つの入口導管に対して、封止的に当接しており、

前記複数の漏斗は、水熱反応容器の成長ゾーンから溶解ゾーンを分離しており、

これにより、前記溶解ゾーンと前記成長ゾーンとの間の温度差が、前記溶解ゾーンから前記入口導管を通して前記成長ゾーンの中へ入る結晶養素含有溶液の流れを誘発すると共に、前記成長ゾーンから各々の漏斗を通して前記溶解ゾーンの中に入る結晶養素欠乏溶液の流れを誘発することを特徴とするフローガイド。

4. 請求項3のフローガイドにおいて、前記少なくとも1つの入口導管の最も

狭い断面積が、各々の漏斗の最も狭い断面積の合計に実質的に等しいことを特徴

とするフローガイド。

5. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、前記複数の漏斗が、カラーの中に支持されており、各々の漏斗の第1の開口は、前記カラーに隣接し、前記カラーは、前記少なくとも1つの入口導管を半径方向に包囲して該入口導管に封止的に当接していることを特徴とするフローガイド。

6. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、

(c) 前記入口導管を通して流れる溶液から不純物を捕獲するように、前記入口導管の中に設けられたフィルタと、

(d) 各々の漏斗を通して流れる溶液から不純物を捕獲するように、各々の漏斗の中に設けられたフィルタとを更に備えることを特徴とするフローガイド。

7. 請求項6のフローガイドにおいて、前記複数の漏斗が、カラーの中に支持されており、各々の漏斗の第1の開口は、前記カラーに隣接し、前記カラーは、前記少なくとも1つの入口導管を半径方向に包囲して該入口導管に封止的に当接していることを特徴とするフローガイド。

8. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、第1の開口及び第2の開口を有する出口チューブを各々の漏斗に備えており、該出口チューブの第1の開口が、前記漏斗の第2の開口に隣接することを特徴とするフローガイド。

9. 請求項8のフローガイドにおいて、

(c) 前記少なくとも1つの入口導管を通して流れる溶液から不純物を捕獲するように、前記入口導管の中に設けられたフィルタと、

(d) 前記出口チューブを通して流れる溶液から不純物を捕獲するように、前記出口チューブの中に設けられたフィルタとを更に備えることを特徴とするフローガイド。

10. 請求項9のフローガイドにおいて、前記入口導管の最も狭い断面積が、各々の出口チューブの最も狭い断面積の合計に実質的に等しいことを特徴とするフローガイド。

11. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、前記少なくとも1つの

入口導管の流入開口が、各々の漏斗の第1の開口に隣接することを特徴とするフローガイド。

12. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、前記入口導管の第1の開口が、当該フローガイドの長手方向の軸線に沿って、各々の漏斗の第2の開口に隣接することを特徴とするフローガイド。

13. 請求項8のフローガイドにおいて、前記入口導管の第1の開口が、当該フローガイドの長手方向の軸線に沿って、各々の出口チューブの第2の開口に隣接することを特徴とするフローガイド。

14. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、前記入口導管が、実質的に楕円形の断面を有し、また、前記入口導管の長手方向の軸線から 20° よりも小さい角度で傾斜する壁部を有することを特徴とするフローガイド。

15. 請求項8のフローガイドにおいて、前記入口導管が、実質的に楕円形の断面を有し、また、前記入口導管の長手方向の軸線から 20° よりも小さい角度で傾斜する壁部を有することを特徴とするフローガイド。

16. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、各々の漏斗が、実質的に中空の逆三角錐として形成され、該漏斗の第2の開口が、前記逆三角錐の天底に位置することを特徴とするフローガイド。

17. 請求項8のフローガイドにおいて、各々の漏斗が、実質的に中空の逆三角錐として形成され、該漏斗の第2の開口が、前記逆三角錐の天底に位置することを特徴とするフローガイド。

18. 請求項1、2、3又は4のフローガイドにおいて、各々の漏斗が、

(a) 前記入口導管に当接して該入口導管と連続する湾曲した上縁部を有する、湾曲した最内方の壁部と、

(b) 隣接する漏斗の側壁と各々実質的に連続する、実質的に三角形の2つの側壁と、

(c) 湾曲した上縁部を有する実質的に三角形の湾曲した最外方の壁部とを備え、

前記最内方及び最外方の壁部が、互いに実質的に平行であり、前記2つの側壁

と交差することを特徴とするフローガイド。

19. 請求項18のフローガイドにおいて、

(i) 各々の漏斗に設けられ、第1の開口及び第2の開口を有する出口チューブ

ープであって、前記出口チューブの第1の開口が、各々の漏斗の第2の開口に隣接している、出口チューブと、

(i i) 前記入口導管を通して流れる溶液から不純物を捕獲するように、少なくとも1つの入口導管の中に設けられたフィルタと、

(i i i) 前記出口チューブを通して流れる溶液から不純物を捕獲するように、各々の出口チューブの中に設けられるフィルタとを更に備えることを特徴とするフローガイド。

20. (訂 正) フィルタ保持型フローガイドであって、

(a) 第1の開口及び第2の開口を有し、その中にフィルタが設けられている、少なくとも1つの入口導管と、

(b) 第1の開口及び第2の開口を有し、その中にフィルタが設けられている、少なくとも1つの出口導管とを備え、前記少なくとも1つの出口導管が、前記入口導管に対して封止的に当接しており、

前記入口導管のフィルタが、当該フローガイドの長手方向の軸線に沿って、前記出口導管のフィルタから隔置されていることを特徴とするフィルタ保持型フローガイド。

21. 請求項20のフローガイドにおいて、前記入口導管のフィルタが、前記少なくとも1つの入口導管の前記第2の開口に隣接して設けられ、前記出口導管のフィルタが、前記少なくとも1つの出口導管の前記第2の開口に隣接して設けられることを特徴とするフローガイド。

22. 請求項20のフローガイドにおいて、前記少なくとも1つの入口導管を半径方向において包囲する複数の出口導管を備え、各々の出口導管が、少なくとも1つの隣接する出口導管及び少なくとも1つの入口導管に対して、封止的に当接することを特徴とするフローガイド。

23. 請求項20のフローガイドにおいて、前記少なくとも1つの出口導管を半径方向において包囲する複数の出口導管を備え、各々の入口導管が、少なくとも1つの隣接する入口導管及び少なくとも1つの出口導管に対して、封止的に当接することを特徴とするフローガイド。

24. 請求項20、21、22又は23のフローガイドにおいて、前記少なくとも

も1つの入口導管の最も狭い断面積の合計が、前記少なくとも1つの出口導管の最も狭い断面積の合計に実質的に等しいことを特徴とするフローガイド。

25. (訂正) 水熱結晶成長反応を改善するための方法であって、

(a) 水熱反応容器の中に、該反応容器の溶解ゾーンから前記反応容器の内側の中央を通して前記反応容器の成長ゾーンへ溶液を案内するための、第1の開口及び第2の開口を有する少なくとも1つの入口導管を設ける工程と、

(b) 前記水熱反応容器の中に、前記成長ゾーンから前記反応容器の内側の周囲を通して前記溶解ゾーンへ溶液を案内するための複数の漏斗を設ける工程とを備え、各々の漏斗は、第1の開口から第2の開口へテーパ状になっており、前記漏斗の第1の開口の断面積は、前記第2の開口の断面積よりも大きく、各々の漏斗は、前記入口導管を半径方向において包囲するように、少なくとも1つの漏斗及び前記入口導管に対して封止的に当接していることを特徴とする方法。

26. 請求項25の方法において、

(c) 前記水熱反応容器の中の前記反応容器の溶解ゾーンと成長ゾーンとの間の境界部に、溶液濾過手段を設ける工程を更に備えることを特徴とする方法。

27. (削除)

28. 水熱結晶成長装置であって、

水熱反応容器であって、結晶養素源、及び、初期体積の結晶溶解溶液を保持するようになされた溶解ゾーンと、前記溶解ゾーンに隣接し、少なくとも1つの出発種結晶及び最終的な結晶成長産物を支持するようになされた、成長ゾーンと、当該水熱反応容器の一端部に設けられる封止可能な開口と、該封止可能な開口に取り付けられるようになされたシール蓋とを備える、水熱反応容器と、

前記水熱反応容器を包囲し、前記溶解ゾーン及び成長ゾーンを加熱して調節可

能な温度差に維持するための、制御可能なヒータと、

請求項1、2、3、4、20又は21のフローガイドであって、前記溶解ゾーンと成長ゾーンとの間の境界面において、前記水熱反応容器の内側に嵌合し、これにより、前記フローガイドの周囲が前記反応容器の内側面に対して封止的に当接するようになされている、フローガイドとを備えることを特徴とする水熱結晶成長装置。

29. 水熱結晶成長装置であって、

水熱反応容器であって、結晶養生素源、及び、初期体積の結晶溶解溶液を保持するようになされた溶解ゾーンと、前記溶解ゾーンに隣接して該溶解ゾーンに接続され、少なくとも1つの出発種結晶及び最終的な結晶成長産物を支持するようになされた、成長ゾーンと、当該水熱反応容器の一端部に設けられる封止可能な開口と、該封止可能な開口に取り付けられるようになされたシール蓋とを備える、水熱反応容器と、

前記水熱反応容器を包囲し、前記溶解ゾーン及び成長ゾーンを加熱して調節可能な温度差に維持するための、制御可能なヒータと、

請求項8のフローガイドであって、前記溶解ゾーンと成長ゾーンとの間の境界面において、前記水熱反応容器の内側に嵌合し、これにより、前記フローガイドの周囲が前記反応容器の内側面に対して封止的に当接するようになされている、フローガイドとを備えることを特徴とする水熱結晶成長装置。

30. 改善された水熱結晶成長装置であって、

水熱反応容器であって、結晶養生素源、及び、初期体積の結晶溶解溶液を保持するようになされた溶解ゾーンと、前記溶解ゾーンに隣接して該溶解ゾーンに接続され、少なくとも1つの出発種結晶及び最終的な結晶成長産物を支持するようになされた、成長ゾーンと、当該水熱反応容器の一端部に設けられる封止可能な開口と、該封止可能な開口に取り付けられるようになされたシール蓋とを備える、水熱反応容器と、

前記水熱反応容器を包囲し、前記溶解ゾーン及び成長ゾーンを加熱して調節可能な温度差に維持するための、制御可能なヒータと、

請求項9のフローガイドであって、前記溶解ゾーンと成長ゾーンとの間の境界面において、前記水熱反応容器の内側に嵌合し、これにより、前記フローガイドの周囲が前記反応容器の内側面に対して封止的に当接するようになされている、フローガイドとを備えることを特徴とする改善された水熱結晶成長装置。

31. 請求項28の水熱結晶成長装置において、前記フローガイドと前記反応容器の内側面との間に嵌合するようになされたシール手段を更に備えることを特徴とする水熱結晶成長装置。

32. 請求項31の水熱結晶成長装置において、前記シール手段が、金網であることを特徴とする水熱結晶成長装置。

33. 請求項31の水熱結晶成長装置において、前記シール手段が、スチールウールであることを特徴とする水熱結晶成長装置。

34. 請求項30の水熱結晶成長装置において、前記フローガイドと前記反応容器の内側面との間に嵌合するようになされたシール手段を更に備えることを特徴とする水熱結晶成長装置。

35. 請求項34の水熱結晶成長装置において、前記シール手段が、金網であることを特徴とする水熱結晶成長装置。

36. 請求項34の水熱結晶成長装置において、前記シール手段が、スチールウールであることを特徴とする水熱結晶成長装置。

37. (追 加) 請求項20のフローガイドにおいて、前記入口導管のフィルタは、少なくとも1つの入口導管の第2の開口に隣接して設けられ、前記出口導管のフィルタは、少なくとも1つの出口導管の第2の開口に隣接して設けられることを特徴とするフローガイド。

38. (追 加) 請求項20又は37のフローガイドにおいて、前記入口導管の断面積は、前記出口導管の断面積の合計に実質的に等しいことを特徴とするフローガイド。

39. (追 加) 請求項20又は37のフローガイドにおいて、前記出口導管の断面積は、前記入口導管の断面積の合計に実質的に等しいことを特徴とするフローガイド。

40. (追 加) フローガイドであって、

(a) 第1の開口及び第2の開口を有する実質的に円筒形の少なくとも1つの入口導管と、

(b) 前記少なくとも1つの入口導管を半径方向において包囲する、実質的に円筒形の複数の出口導管とを備え、各々の出口導管は、第1の開口及び第2の開口を有しており、各々の出口導管は、少なくとも1つの隣接する出口導管及び前記少なくとも1つの入口導管に対して封止的に当接することを特徴とするフローガイド。

41. (追 加) 請求項40のフローガイドにおいて、前記少なくとも1つの入口導管の断面積は、前記出口導管の断面積の合計に実質的に等しいことを特徴とするフローガイド。

42. (追 加) 溶解ゾーン及び成長ゾーンを有する水熱結晶成長反応容器に使用されるフローガイドであって、

(a) 第1の開口及び第2の開口を有し、その中にフィルタが設けられている、実質的に円筒形少なくとも1つの入口導管と、

(b) 前記少なくとも1つの入口導管を半径方向において包囲する、実質的に円筒形の複数の出口導管とを備え、各々の出口導管は、第1の開口及び第2の開口を有しており、各々の出口導管の中にはフィルタが設けられ、各々の出口導管は、少なくとも1つの隣接する出口導管及び前記少なくとも1つの入口導管に対して封止的に当接し、

前記入口導管のフィルタは、当該フローガイドの長手方向の軸線に沿って、前記出口導管のフィルタから隔置されており、

これにより、結晶養素含有溶液が、前記溶解ゾーンから前記成長ゾーンの中へ流れ、また、結晶養素欠乏溶液が、前記成長ゾーンから前記溶解ゾーンの中へ流れることを特徴とするフローガイド。

43. (追 加) 請求項42のフローガイドにおいて、前記入口導管のフィルタは、前記少なくとも1つの入口導管の第2の開口に隣接して設けられ、前記出口導管のフィルタは、前記出口導管の各々の第2の開口に隣接して設けられること

を特徴とするフローガイド。

44. (追 加) 請求項42又は43のフローガイドにおいて、前記入口導管の断面積は、前記出口導管の断面積の合計に実質的に等しいことを特徴とするフローガイド。

45. (追 加) 水熱結晶成長装置であって、

水熱反応容器であって、結晶養素源及び初期体積の結晶溶解溶液を保持するようになされた溶解ゾーンと、前記溶解ゾーンに隣接し、少なくとも1つの出発種結晶及び最終的な結晶成長産物を支持するようになされた成長ゾーンと、当該水熱反応容器の一端部の封止可能な開口と、該封止可能な開口に嵌合するようにな

されたシール蓋とを備える、水熱反応容器と、

前記水熱反応容器を包囲し、前記溶解ゾーン及び成長ゾーンを加熱してこれらの間に調節可能な温度差を維持する、制御可能なヒータと、

前記溶解ゾーンと成長ゾーンとの間の境界面において、前記水熱反応容器の中に嵌合され、その周囲が、前記反応容器の内側面に対して封止的に当接している、フローガイドとを備え、該フローガイドが、

(a) 第1の開口及び第2の開口を有し、その中にフィルタが設けられている、少なくとも1つの入口導管と、

(b) 第1の開口及び第2の開口を有し、その中にフィルタが設けられており、前記入口導管に対して封止的に当接する少なくとも1つの出口導管とを備えており、

前記入口導管のフィルタは、前記フローガイドの長手方向の軸線に沿って、前記出口導管から隔置されており、

これにより、結晶養素含有溶液が、前記溶解ゾーンから前記成長ゾーンの中へ流れ、結晶養素欠乏溶液が、前記成長ゾーンから前記溶解ゾーンの中へ流れることを特徴とする水熱結晶成長装置。

46. (追 加) 請求項45の装置において、前記入口導管のフィルタは、前記少なくとも1つの入口導管の第2の開口に隣接して設けられ、前記出口導管のフィルタは、前記少なくとも1つの出口導管の第2の開口に隣接して設けられるこ

とを特徴とする装置。

47. (追 加) 請求項45又は46の装置において、前記少なくとも1つの入口導管は、前記フローガイドの中の中央に位置し、前記少なくとも1つの出口導管は、前記水熱結晶成長反応容器の周面に隣接して位置することを特徴とする装置。

48. (追 加) 請求項47の装置において、前記入口導管の断面積は、前記出口導管の断面積の合計に実質的に等しいことを特徴とする装置。

49. (追 加) 請求項45又は46の装置において、前記少なくとも1つの入口導管は、前記水熱結晶成長反応容器の周面に隣接して位置し、前記少なくとも1つの出口導管は、前記フローガイドの中の中央に位置することを特徴とする装置。

置。

50. (追 加) 請求項49の装置において、前記出口導管の断面積は、前記入口導管の断面積の合計に実質的に等しいことを特徴とする装置。

【図7】

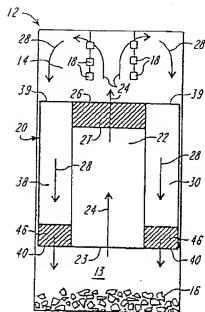


FIG. 7A

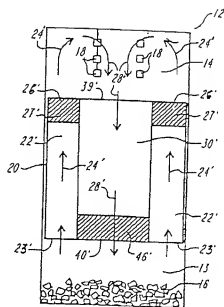


FIG. 7B

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C30B7/00 C30B29/18		Examiner 3rd Appointment No PCT/US 94/05775
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Museum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C30B F27D		
Documentation searched other than museum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 400 (C-977) 25 August 1992 & JP,A,04 132 676 (TOYO COMMUN EQUIP CO LTD) 6 May 1992	25
Y	see abstract ---	1,3,28
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 52 (C-269) 6 March 1985 & JP,A,59 193 101 (OOTSHI MINED) 1 November 1984 see abstract ---	1,3,28
A	US,A,3 051 558 (JOIST) 28 August 1962 ---	
A	US,H,580 (VIG) 7 February 1989 cited in the application ---	
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
5 October 1994	18.10.94	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 1 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tlx. 31 631 epo nl Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Cook, S	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Searcher's Application No.
PCT/US 94/05775

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 3 245 760 (SAWYER) 12 April 1966 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 94/05775

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3051558		NONE	
US-H-580	07-02-89	NONE	
US-A-3245760		NONE	

フロントページの続き

- (72)発明者 デイミトロフ、ヴェッセリン・スタンコフ
ヴェネズエラ国カラカス、メイル・コー
ド・エディフィチオ・アルゼンタム
6, トランスヴ・イ・アヴェニエーダ・アン
ドレス・ペロ 1 エレア, トランスヴェル
サル・エントレ 2 デア, ウルブ・ロ
ス・パロス・グランデス, アパルタメン
ト・エネ 601
- (72)発明者 サルジャ, ナヴティ・シン
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02174,
アーリントン, ヒース・ロード 26, アパ
ートメント・ナンバー 3
- (72)発明者 リヴィエレ, ウベ・アルフレド
ヴェネズエラ国カラカス, カレ・エル・リ
ンデロ, クイнта・オウラト・セロ・ヴェ
ルデ 20